

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 7 日 (07.07.2005)

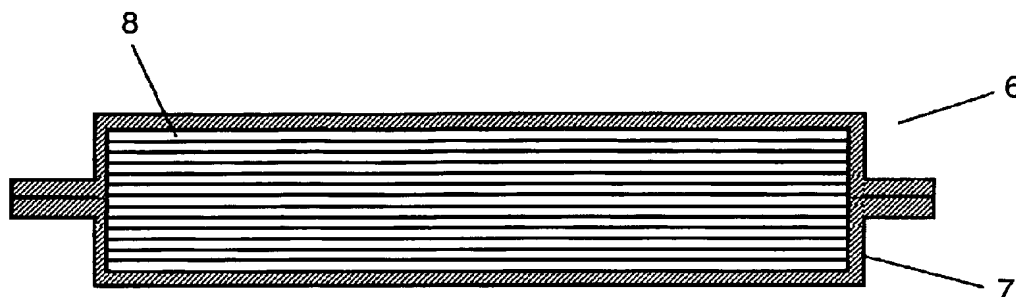
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/061946 A1

- (51) 国際特許分類: F16L 59/06, F25D 23/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/012320
- (22) 国際出願日: 2004 年 8 月 20 日 (20.08.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-422527  
2003 年 12 月 19 日 (19.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 湯浅 明子 (YUASA, Akiko). 谷本 康明 (TANIMOTO, Yasuaki).
- (74) 代理人: 岩橋 文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VACUUM HEAT INSULATING MATERIAL AND REFRIGERATING APPARATUS INCLUDING THE SAME

(54) 発明の名称: 真空断熱材、および、それを用いた冷凍機器



(57) Abstract: A vacuum heat insulating material comprising a core material of inorganic fibers and an envelope material enveloping the core material, wherein the inorganic fibers are composed mainly of silicon oxide and, at the surface thereof, have a ratio of Si-OH/Si-O of 0.1 to 20, the inorganic fibers having intersection points resulting from mutual adhesion thereof through intermolecular interaction attributed to Si-OH groups.

(57) 要約: 無機繊維からなる芯材と、芯材を収容する外被材を有する真空断熱材であって、無機繊維が酸化珪素を主成分としており、無機繊維表面の Si-OH/Si-O 比が 0.1 以上、20 以下であり、繊維同士が Si-OH 基に起因する分子間相互作用により密着した交点を有する真空断熱材。

WO 2005/061946 A1

## 明細書

## 真空断熱材、および、それを用いた冷凍機器

## 技術分野

- 5       本発明は、真空断熱材、および真空断熱材を用いた冷凍冷蔵庫および冷凍機器に関するものである。

## 背景技術

- 近年、地球環境問題である温暖化を防止することの重要性から、省エネルギー化が望まれており、民生用機器についても省エネルギー化が進展している。特に  
10   冷凍冷蔵庫において、冷熱を効率的に利用するという観点から、優れた断熱性を有する断熱材が求められている。

- 一般的に、断熱材としては、グラスウールなどの繊維体やウレタンフォームなどの発泡体を用いられている。これらの断熱材の断熱性を向上するためには断熱材の厚さを増す必要があるが、断熱材を充填できる空間に制限があって省スペースや空間の有効利用が必要な場合には適用することができない。  
15

- このような課題を解決する一手段として、空間を保持する芯材と、空間と外気を遮断する外被材によって構成される真空断熱材がある。その芯材としては、一般に、粉体材料、繊維材料、連通化した発泡体などが用いられているが、近年の省エネルギー化の要求拡大に伴い、一層高性能な真空断熱材が求められている。

- 20   通常、熱伝導は、気体熱伝導と固体熱伝導、輻射熱伝導、対流熱伝導の総和で示される。外被材の内部が減圧にされた形態の真空断熱材においては、気体熱伝導と対流熱伝導の影響は、ほとんど無視できるほど小さい。また、常温以下の温度領域では、輻射熱伝導の寄与もほとんどない。

- よって、常温以下の冷凍冷蔵庫に適用する真空断熱材においては、固体熱伝導  
25   の低減を考慮することが必要となる。これまで、断熱性能に優れる真空断熱用芯材として、種々の繊維材料が報告されている。

例えば、特表平11-506708号公報には、低熔融ガラス組成物やホウ酸

のような熱可塑性の性質を有する無機バインダー材料を繊維材料全体にわたって拡散させた繊維材料の集合物を芯材として用いた真空断熱材が開示されている。図4に示すように、従来例の繊維材料は、2本の隣接するガラス繊維1とガラス繊維2が無機バインダー材料3により、交点4で、結合材5を介して固着されることを特徴とする。結合材として無機バインダー材料を用いることにより、繊維集合物の個々の繊維を一緒に保持して、絶縁材料のブランケット、マット、断熱材、又はパネルのような形成製品を維持するために集合物に一体性をもたせることが可能であることを開示している。また、一般的な有機バインダーのように、外被材中の真空状態下でバインダーからの気体の発生がなく、経時的な断熱性能の劣化がないため、断熱性能に優れていることがあげられている。

また、特開平7-167376号公報は、平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の無機質繊維に酸性水溶液処理、および、圧縮脱水処理を施し、無機質繊維の溶出成分を無機質繊維の交点に集め、それを結合材(binder)として作用させ、無機質繊維同士を結着(bind)させたものを芯材として用いた真空断熱材を開示する。同構成の効果としては、繊維同士を結着させる結合材を含まないため、外被材中の真空状態下で結合材から発生する気体がなく、経時的な断熱性能の劣化がないため、断熱性能に優れていると説明する。

また、特開平7-139691号公報は、平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の無機質繊維を酸性抄造して得られたペーパーを酸性雰囲気下で複数枚積層した後、圧縮処理を施し、それら繊維より溶出した成分により無機質繊維同士を各交点で結着した芯材を用いた真空断熱材を開示する。同構成により、経時的な断熱性能の劣化がないことに加え、繊維の方向が伝熱方向に垂直に配向していることから、固体熱伝導が低減し、優れた断熱性能を有する真空断熱材を提供できるとしている。

しかしながら、上記の従来例はいずれも、無機質繊維同士がバインダーを用いて結着されるか、無機質繊維からの溶出成分を結合材として結着されることを特徴とする。そのため、結着された交点を介して、各繊維間の固体熱伝導が増加す

る結果、結着成分のない繊維体に比較して、固体伝熱成分が増大することが確認された。

- 一方、交点が結着されていない繊維体の場合、固体伝熱成分は抑制されるが、綿状であり、非常に取り扱いが困難である。また、ブランケットやマット、パネルのような形成体を維持することができないため、真空断熱材の芯材として用いた場合には、大気圧縮により外観表面性が損なわれる。

### 発明の開示

- 本発明の真空断熱材は、無機繊維からなる芯材と、ガスバリア性を有する外被材とを備え、前記外被材の内部を減圧してなる真空断熱材であって、無機繊維が酸化珪素を主成分とする繊維であって、かつ、芯材が、分子間相互作用を介して繊維同士が密着した交点を有する真空断熱材である。

これにより、優れた断熱性能を有する高性能な真空断熱材を提供することができ、冷凍冷蔵庫および冷凍機器の省エネルギー化に貢献できる。

15

### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施の形態における真空断熱材の断面図。

図2は、本発明の一実施の形態における芯材の交点の概略図。

図3は、本発明の一実施例である冷凍冷蔵庫の断面図。

- 図4は、従来例の芯材を説明する概略図。

### 発明を実施するための最良の形態

- 本発明の真空断熱材は、芯材が酸化珪素を主成分とするものであって、かつ、無機繊維の表層部の密着性が向上していることにより、繊維同士が分子間相互作用により密着することを特徴とするものである。すなわち、分子構造に起因する分子間相互作用により、繊維同士が引き合う引力により密着する構造となっている。従来例のように、無機繊維の交点に結着したバインダーや無機繊維の溶出成

25

分が存在せず、繊維間の固体熱伝導を促進することがないため、繊維体としての固体熱伝導を低減することが出来、優れた断熱性能を有する真空断熱材を提供できる。ここで芯材とは、繊維体が板状に形成されたものをいう。

また、結合材から発生する気体により内圧が増加し、断熱性能が劣化することがないため、高性能な真空断熱材を提供することができる。

さらに、気体熱伝導率を低減することも出来る。従来の芯材では、芯材製造工程で形成され、偏在している極大空隙が、真空断熱材を作製し、大気圧による圧縮力が加えられた後においても残存することが多く、これが気体熱伝導の悪化を招いていると考える。これに対し、本構成においては、繊維交点における繊維の結着がないため、繊維体全体で空隙径がほぼ均一になるよう大気圧縮される。その結果、極大空隙が発生することなく、空隙が均一に微細化され、気体熱伝導率のさらなる低減が得られたと考える。

以上の作用により、従来の硬質ウレタンフォームの10倍以上の優れた断熱性能を有する真空断熱材を提供することが可能となった。

また、分子間相互作用により互いに引かれ合うことにより繊維同士が密着しているため、取り扱いが容易な形成体を維持するために十分な強度を得ることができる。それにより、真空断熱材の芯材として用いた場合に、大気圧縮により外観が損なわれることもない。

なお、顕微鏡などを用いると、バインダーや無機繊維の溶出成分が無機繊維の交点において結着した従来例の場合には、あきらかに繊維表面や交点にバインダーや溶出成分の結着物が確認される。これに対し、本発明における分子間相互作用による密着を用いると、結着に作用する物理的な要因が観察により何ら確認されることがないにも拘わらず、形成体を維持する十分な強度を得ることができる。この密着は、水素結合やファンデルワールス力などによる分子間相互作用に起因するものである。

また、本発明における酸化珪素を主成分として含む無機繊維は、グラスウールやシリカファイバーなど酸化珪素が全体に占める割合が最も高い無機繊維を指し

ている。なお、副成分としてアルミナやナトリウム酸化物、棚素酸化物などを含んでいても良い。特に、工業的に安価なグラスウールが好ましい。

無機繊維の繊維径は、微細な方がより優れた断熱性能が得られることは従来例に開示されている。しかしながら、従来例では、無機繊維からなる芯材の繊維径が  $2\ \mu\text{m}$  以下の場合にのみ断熱性能が確保できた。これに対し、本発明の真空断熱材の場合には、 $3\ \mu\text{m}$  以上の繊維径の芯材を用いても十分な断熱性能を得ることができる。従って、安価であることと、高性能な断熱性能が得られることの両方の要求を満たすためには、 $3\ \mu\text{m}$  から  $4\ \mu\text{m}$  の繊維径が望ましい。なお、本発明の技術的思想は、どのような繊維径の繊維に対しても適用できる。

10 本発明の外被材には、ガスバリア性を有する材料が利用できるが、表面保護層、ガスバリア層、および熱溶着層によって構成されるラミネートフィルムが好ましい。

また、本発明の真空断熱材は、芯材以外にも、合成ゼオライト、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ドーソナイト、ハイドロタルサイトなどの物理吸着剤、および、アルカリ金属やアルカリ土類金属単体やその酸化物および水酸化物などの化学吸着剤、水分吸着剤やガス吸着剤を外被材中に、封入しても良い。

本発明は、分子間相互作用が、 $\text{Si}-\text{OH}$  基に起因するものであり、無機繊維表面の  $\text{Si}-\text{OH}/\text{Si}-\text{O}$  比が  $0.1$  以上、 $20$  以下であることを特徴とするものである。分子間相互作用として、 $\text{Si}-\text{OH}$  基に起因する水素結合を利用することにより、無機繊維同士が密着するために十分な分子間相互作用力を得ることができ、取り扱いが容易な形成体を維持する十分な強度が得られるものである。

無機繊維表面の  $\text{Si}-\text{OH}/\text{Si}-\text{O}$  比を  $0.1$  以上、 $20$  以下とするためには、真空断熱材の芯材として減圧下で封止するまでに、繊維表面に適切な水分を供給すればよい。水分の供給により、繊維表面の  $\text{Si}-\text{O}_2$  基は、 $\text{Si}-\text{OH}$  基へ、さらに一部は  $\text{Si}-\text{H}_3\text{O}^+$  基へ化学変化する。この変化は、繊維が比較的高温で化学的に不安定である繊維化直後に行うことが望ましい。

次いで、真空断熱材の外観表面性が良好な芯材を作製する。すなわち、表面に

- S i - O H 基および S i - H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 基を有する無機繊維からなる繊維体を作製し、その繊維体を圧縮または加熱圧縮することにより、取り扱いの容易な成形体とし、その成形体を芯材として用いる。ここで外観表面性が良好な芯材とは、断熱材表面を平滑に出来る芯材のことである。冷蔵庫の断熱箱体の外箱内面に真空断熱材
- 5 を貼り付けて、内箱と外箱との間の空間に発泡断熱材を充填する場合は、真空断熱材の表面の凸凹が冷蔵庫の外箱の凸凹になって現れやすい。一方、凹凸のある真空断熱材の表面の凹凸がなくなるまで接着剤を厚くすると、断熱箱体の断熱性が悪くなる。従って、断熱材表面を平滑に出来る芯材であることが好ましい。繊維体を適当な密度に加熱圧縮することにより、近接する繊維同士が水素結合により
- 10 り密着し、成形体を得られるものである。圧縮の際に加熱する際に、脱水反応により S i - H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 基が S i - O H 基へ変化することもあると考えられるので、得られた芯材における S i - O H / S i - O 比を 0.1 以上、20 以下にすることが好ましい。以上の処理により、取り扱いが容易な形成体を維持するに十分な強度が得られるものである。
- 15 なお、無機繊維表面の S i - O H / S i O 比は、X線光電子分光法 (XPS) やフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) を用いて求めることが出来る。XPS の場合には、S i 2p スペクトルおよび O 1s スペクトルを測定して両者のピーク面積を対比する。FT-IR を用いる場合には、S i - O H のスペクトルと S i O のスペクトルを測定して、それらのスペクトルの面積を相対比較すること
- 20 により求めることが出来る。
- また、本発明は、無機繊維からなる芯材の繊維密度が、150 kg/m<sup>3</sup> 以上、300 kg/m<sup>3</sup> 以下であることが好ましい。ここで、繊維密度とは、繊維の集合体である芯材の見かけの密度を言う。
- このような密度を有する芯材を用いることにより、芯材に硬度を与えることが
- 25 出来る。その結果、良好な取り扱い性が確保され、外被材への挿入工程などでの作業性が向上し、かつ、真空断熱材の表面性も良好となる。また、高密度化しても固体熱伝導率が増加することはない。

本発明の冷凍冷蔵庫および冷凍機器は、本発明の真空断熱材を具備することを特徴とするものである。本発明の真空断熱材は、従来の硬質ウレタンフォームの10倍以上の優れた断熱性能を有するために、冷凍冷蔵庫および冷凍機器の高断熱化が達成され、省エネルギーに貢献できるものである。また、真空断熱材の表面性が良好であるため、取り付けの作業性が良く、冷凍冷蔵庫および冷凍機器の箱体表面の平滑性も良好となる。

さらに、結合材を用いていないので、結合材から生じる気体による内圧増加により断熱性能の劣化を招くことない。従って、経時的に断熱性能が劣化することがなく、継続して省エネルギーに貢献することが可能である。

従来の真空断熱材が、結合材を用いて無機繊維同士を結着することにより芯材を作成しているのに対し、本発明の真空断熱材は分子間相互作用による引力によって無機繊維同士が互いに引かれ合う現象を利用して密着している。無機繊維の表層部の密着性が向上しているため、結合材から生じる気体に起因する断熱性能の劣化がなく、また、繊維交点における結着部を介した固体熱伝導率の増大を抑制することが出来、優れた断熱性能を有する高性能な真空断熱材を提供することができる。

以下、本発明の実施の形態に含まれる具体的な実施例を、図面を参照しながら説明する。なお、これらの実施例によってこの発明が限定されるものではない。

#### (実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1における、真空断熱材の断面図を示すものである。真空断熱材6は、芯材8が、減圧下で外被材7に充填されているものである。芯材8は、酸化珪素を主成分とし、かつ、無機繊維同士が、分子間相互作用による引力で互いに引かれ合うことにより密着している。図2は、無機繊維同士が、分子間相互作用による引力で互いに引かれ合うことにより、密着した状態に置ける交点を説明する概略図である。2本の隣接した無機繊維9と無機繊維10は、分子間相互作用により密着している。繊維同士が分子間力を介して密着しているため、交点11には結着物は何ら観察されない。それにも拘らず、取り扱い性に



十分な成形体強度を保つことができるものである。

実施例 1 の真空断熱材は、無機繊維の交点においてバインダーや無機繊維の溶出成分を結合材として有しておらず、繊維交点での固体熱伝達がないため、固体熱伝導を低減し、優れた断熱性能を発現することが可能である。

- 5      また、結合材から生じる気体による内圧増加により、断熱性能の劣化を招くこともない。

さらに、おそらくは、繊維交点における繊維の結着がないため、空隙径がほぼ均一になるよう大気圧縮され、極大空隙が消失し、空隙が均一に微細化されるため、気体熱伝導率のさらなる低減が得られるものである。

- 10      以上の作用により、従来の硬質ウレタンフォームの 10 倍以上の優れた断熱性能を有する真空断熱材を提供することが可能となった。

また、分子間相互作用により互いに引かれ合うことにより繊維同士が密着しているため、形成体を維持する十分な強度を得ることができ、取り扱いが容易で、かつ真空断熱材の芯材として用いた場合に、大気圧縮により外観が損なわれるこ

- 15      ともない。

$\text{Si}-\text{OH}/\text{Si}-\text{O}$  比および無機繊維から成る芯材の繊維密度を変えて、真空断熱材を評価した結果を実施例 1 から実施例 7 に示す。

性能評価は、芯材の取り扱い性、真空断熱材の表面性の観点においては、曲げ強度および圧縮強度を指標とした。従来の経験値から曲げ強度は 0.03 MPa

- 20      以上であればよく、圧縮強度は 0.05 MPa 以上であれば、十分な性能を有するものであると判断した。

また、熱伝導率は、平均温度 24℃における実測値を従来データと比較した。実験結果を表 1 にまとめた。

(実施例 1)

- 25      芯材として、XPS による  $\text{Si}2p$  スペクトルおよび  $\text{O}1s$  スペクトルのピーク面積比より算出した  $\text{Si}-\text{OH}/\text{Si}-\text{O}$  比が 0.1 であり、芯材の繊維密度が  $250 \text{ kg/m}^3$  のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィル

ム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いて真空断熱材を作製した。芯材の平均繊維径は、 $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。評価の結果、芯材の圧縮強度は $0.06\text{ MPa}$ 、曲げ強度は $0.04\text{ MPa}$ 、真空断熱材の熱伝導率は $0.0013\text{ W/mK}$ であった。

5 無機繊維表面の $\text{Si-OH}/\text{Si-O}$ 比を $0.1$ 以上、 $20$ 以下にすることにより、繊維同士が分子間相互作用により互いに引かれ合い、相互に強固に密着する。形成体を維持するのに十分な密着強度を得ることができるため、取り扱いは容易であり、真空断熱材の芯材として用いた場合に、大気圧縮により外観が損なわれることもなかった。

10 また、繊維交点における結着形成による固体熱伝導率の増大を招くことがなく、さらに、繊維交点における繊維の結着がないために、空隙径がほぼ均一になるよう大気圧縮され、空隙が均一に微細化されることによる気体熱伝導率の低減の効果により、比較例1から比較例3と比較して、優れた断熱性能を示すものであった。

15 (実施例2)

芯材として、XPSによる $\text{Si } 2p$ スペクトルおよび $\text{O } 1s$ スペクトルのピーク面積比より算出した $\text{Si-OH}/\text{Si-O}$ 比が $0.6$ であり、芯材の繊維密度が $250\text{ kg/m}^3$ のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を  
20 作製した。

芯材の平均繊維径は、 $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。評価の結果、芯材の圧縮強度は $0.07\text{ MPa}$ 、曲げ強度は $0.05\text{ MPa}$ 、真空断熱材の熱伝導率は $0.0013\text{ W/mK}$ であった。

実施例1より若干の圧縮強度、曲げ強度の増大が確認された。 $\text{Si-OH}/\text{Si-O}$ 比の増加に起因するものであると推定される。  
25

(実施例3)

芯材として、XPSによる $\text{Si } 2p$ スペクトルおよび $\text{O } 1s$ スペクトルのピーク

ク面積比より算出した $\text{Si-OH}/\text{Si-O}$ 比が0.9であり、芯材の繊維密度が $250\text{ kg/m}^3$ のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を作製した。芯材の平均繊維径は、 $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。評価の結果、芯材の圧縮強度は $0.07\text{ MPa}$ 、曲げ強度は $0.06\text{ MPa}$ 、真空断熱材の熱伝導率は $0.0013\text{ W/mK}$ であった。

実施例1より若干の圧縮強度、曲げ強度の増大が確認された。 $\text{Si-OH}/\text{Si-O}$ 比の増加に起因するものであると推定される。実施例2とはほぼ同等レベルの強度である。

#### 10 (実施例4)

芯材として、XPSによる $\text{Si}2\text{p}$ スペクトルおよび $\text{O}1\text{s}$ スペクトルのピーク面積比より算出した $\text{Si-OH}/\text{Si-O}$ 比が0.6であり、芯材の繊維密度が $150\text{ kg/m}^3$ のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を作製した。芯材の平均繊維径は、 $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。評価の結果、芯材の圧縮強度は $0.05\text{ MPa}$ 、曲げ強度は $0.03\text{ MPa}$ 、真空断熱材の熱伝導率は $0.0012\text{ W/mK}$ であった。

同等の $\text{Si-OH}/\text{Si-O}$ 比を有する実施例2より若干の熱伝導率の低減が確認された。おそらく、密度の低下に起因する固体熱伝導率の低減によるものであると考える。密度が $150\text{ kg/m}^3$ の場合は、圧縮強度および曲げ強度は、取り扱いが容易な形成体を維持する十分な強度である。

#### (実施例5)

芯材として、XPSによる $\text{Si}2\text{p}$ スペクトルおよび $\text{O}1\text{s}$ スペクトルのピーク面積比より算出した $\text{Si-OH}/\text{Si-O}$ 比が0.6であり、芯材の繊維密度が $300\text{ kg/m}^3$ のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を作製した。芯材の平均繊維径は、 $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。評価の結果、芯材の圧縮強度

は0.08MPa、曲げ強度は0.07MPa、真空断熱材の熱伝導率は0.0014W/mKであった。

同等のSi-OH/Si-O比を有する実施例2より、圧縮強度および曲げ強度の増大が確認された。これは、密度の増大に起因するものであると推定する。

- 5 一方、熱伝導率の若干の増加が認められるが、この程度の差異は、固体熱伝導の悪化に影響はしない。

(実施例6)

- 芯材として、XPSによるSi2pスペクトルおよびO1sスペクトルのピーク面積比より算出したSi-OH/Si-O比が0.6であり、芯材の繊維密度  
10 が350kg/m<sup>3</sup>のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を作製した。芯材の平均繊維径は、4μmであった。評価の結果、芯材の圧縮強度は0.08MPa、曲げ強度は0.07MPa、真空断熱材の熱伝導率は0.0015W/mKであった。実施例5と同等の圧縮強度および曲げ強度を示した。  
15 一方、熱伝導率の増大が確認された。これは、密度の増大に起因するものであり、固体熱伝導を大きくする傾向が現れ始めているが、固体熱伝導の数値としては良品のレベルである。

(実施例7)

- 芯材として、XPSによるSi2pスペクトルおよびO1sスペクトルのピーク面積比より算出したSi-OH/Si-O比が0.6であり、芯材の繊維密度  
20 が380kg/m<sup>3</sup>のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を作製した。芯材の平均繊維径は、4μmであった。評価の結果、芯材の圧縮強度は0.08MPa、曲げ強度は0.07MPa、真空断熱材の熱伝導率は0.0015W/mKであった。  
25

実施例5および実施例6と同等の圧縮強度および曲げ強度を示した。一方、熱伝導率の増大が確認された。密度の増大に起因するものであり、固体熱伝導を大

きくする効果が現れ始めているが、固体熱伝導の数値としては良品のレベルである。

(実施例 8)

芯材として、XPSによるSi 2pスペクトルおよびO 1sスペクトルのピーク面積比より算出したSi-OH/Si-O比が0.6であり、芯材の繊維密度が80 kg/m<sup>3</sup>のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を作製した。

評価の結果、芯材の圧縮強度は0.01 MPa以下、曲げ強度は0.01 MPa以下、真空断熱材の熱伝導率は0.0015 W/mKであった。これは、芯材密度が80 kg/m<sup>3</sup>であるため、成型体強度が低くなったためである。よって、熱伝導率には優れるものの、取り扱い性や真空断熱材の表面性は悪化した。

(実施例 9)

芯材として、XPSによるSi 2pスペクトルおよびO 1sスペクトルのピーク面積比より算出したSi-OH/Si-O比が0.07であり、芯材の繊維密度が150 kg/m<sup>3</sup>のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を作製した。評価の結果、芯材の圧縮強度は0.03 MPa、曲げ強度は0.02 MPa、真空断熱材の熱伝導率は0.0015 W/mKであった。また、圧縮成形によっても密度150 kg/m<sup>3</sup>より大きい成形体を得ることは困難であった。これは、Si-OH/Si-O比が0.1未満であるため、分子間相互作用力による密着力が小さいためであると考えられる。よって、熱伝導率には優れるものの、取り扱い性や真空断熱材の表面性は悪化した。

次に本発明の真空断熱材に対する比較例を示す。実施例と同じ測定方法を用いて実験した結果を表1に示す。

(比較例 1)

芯材として、ホウ酸バインダーを分散させ交点で結合を形成させた、芯材の繊維

維密度が  $250 \text{ kg/m}^3$  のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を作製した。芯材の平均繊維径は、 $4 \mu\text{m}$  であった。評価の結果、芯材の圧縮強度は  $0.07 \text{ MPa}$ 、曲げ強度は  $0.06 \text{ MPa}$ 、真空断熱材の熱伝導率は

5  $0.0022 \text{ W/mK}$  であった。

圧縮強度および曲げ強度は十分であるが、熱伝導率が実施例に比べて大きい値である。これは、分散したホウ酸バインダーが交点で結合体を形成しているため、結合体を介して固体熱伝導が増大していることによるものである。

(比較例 2)

10 芯材として、平均繊維  $1 \mu\text{m}$  の無機質繊維に酸性水溶液処理、および、圧縮脱水処理を施し、無機質繊維の溶出成分を無機質繊維の交点に集め、結合材として作用させた、芯材の繊維密度が  $250 \text{ kg/m}^3$  のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を作製した。評価の結果、芯材の圧縮強度は  $0.07$

15  $\text{MPa}$ 、曲げ強度は  $0.06 \text{ MPa}$ 、真空断熱材の熱伝導率は  $0.0033 \text{ W/mK}$  であった。

圧縮強度および曲げ強度は十分であるが、熱伝導率が実施例に比べて極めて大きい値を示す。これは、無機質繊維の溶出成分が交点における結合材として作用しているため、無機繊維同士の熱伝導が結合材を介して行われることにより、固

20 体熱伝導率が増大しているためである。よって、繊維径が微細である効果が相殺されている。

(比較例 3)

芯材として、平均繊維  $1 \mu\text{m}$  の無機質繊維を酸性抄造して得られたペーパーを酸性雰囲気下で複数枚積層した後、圧縮処理を施し、無機質繊維同士をそれら繊維より溶出した成分により各交点で結着した、芯材の繊維密度が  $250 \text{ kg/m}$

25  $^3$  のグラスウール成形体を用い、外被材として金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有するラミネートフィルムを用いた真空断熱材を作製した。評価の

結果、芯材の圧縮強度は0.07 MPa、曲げ強度は0.06 MPa、真空断熱材の熱伝導率は0.0022 W/mKであった。

圧縮強度および曲げ強度は十分であるが、熱伝導率が実施例に比べて極めて大きい値である。これは、無機質繊維同士をそれら繊維より溶出した成分により各  
5 交点で結着されているためである。酸性抄造して得られたペーパーを酸性雰囲気  
下で複数枚積層することにより、繊維の方向が伝熱方向に垂直に配向させた効果  
により、熱伝導率は比較例2より低減しているが、実施例1～9と比較して大きな値となっている。

表 1

	Si-OH/Si-O 比	密度 kg/m <sup>3</sup>	繊維径 μm	繊維交点の 結着状態	圧縮強度 MPa	曲げ強度 MPa	熱伝導率 W/Mk	取扱い・表面性
実施例 1	0.1	250	4	結着なし	0.06	0.04	0.0013	○
実施例 2	0.6	250	4	結着なし	0.07	0.05	0.0013	○
実施例 3	0.9	250	4	結着なし	0.07	0.06	0.0013	○
実施例 4	0.6	150	4	結着なし	0.05	0.03	0.0012	○
実施例 5	0.6	300	4	結着なし	0.08	0.07	0.0014	○
実施例 6	0.6	350	4	結着なし	0.08	0.07	0.0015	○
実施例 7	0.6	380	4	結着なし	0.08	0.07	0.0015	○
実施例 8	0.6	80	4	結着なし	0.01 以下	0.01 以下	0.0015	×
実施例 9	0.07	150	4	結着なし	0.03	0.02	0.0015	×
比較例 1	—	250	4	ホウ酸 バインダー	0.07	0.06	0.0022	○
比較例 2	—	250	1	溶出成分 による結着	0.07	0.06	0.0033	○
比較例 3	—	250	1	溶出成分 による結着	0.07	0.06	0.0026	○



(実施の形態 2)

図 3 は、本発明の冷凍冷蔵庫の断面図である。

冷凍冷蔵庫 12 は、内箱 13 と外箱 14 とで構成される箱体内部にあらかじめ  
実施の形態 1 における真空断熱材 6 を配設し、前記真空断熱材以外の空間部を硬  
5 質ウレタンフォーム 15 で発泡充填したことを特徴としている。このように構成  
された冷凍冷蔵庫は、従来の硬質ウレタンフォームの 10 倍以上の優れた断熱性  
能を有するために、高断熱化が達成され、省エネルギーに貢献できるものである。  
また、結合材により結着していないため、結合材から生じる気体による内圧増加  
により、断熱性能の劣化を招くことないため、経時的に断熱性能が劣化すること  
10 がなく、継続して省エネルギーに貢献することが可能である。

なお、本発明の冷凍冷蔵庫および冷凍機器は、これらの動作温度帯である－3  
0℃から常温、また自動販売機などの、より高温までの範囲で温冷熱を利用した  
機器を指す。また、電気機器に限ったものではなく、ガス機器なども含むもので  
ある。

15

産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかる真空断熱材は、固体熱伝導および気体熱伝導を  
著しく低減したものであつて、従来の硬質ウレタンフォームの 10 倍以上の優れ  
た断熱性能を有する。本発明の真空断熱材を用いることにより、温冷熱を効率的  
20 に利用することができるため、冷凍冷蔵庫および冷凍機器をはじめとした機器の  
省エネルギー化に貢献でき、その他にも、熱や寒さから保護したい物象などのあ  
らゆる断熱用途に適用できる。

## 請求の範囲

1. 無機繊維からなる芯材と、ガスバリア性を有する外被材とを備え、前記外被材の内部を減圧してなる真空断熱材であって、

前記無機繊維が酸化珪素を主成分とする繊維であり、かつ、

5 前記芯材が、分子間相互作用を介して前記繊維同士が密着した交点を有することを特徴とする真空断熱材。

2. 前記分子間相互作用が、前記繊維表面に存在する  $\text{Si}-\text{OH}$  基が関与する水素結合であることを特徴とする請求項 1 に記載の真空断熱材。

10

3. 前記繊維表面の  $\text{Si}-\text{OH}/\text{Si}-\text{O}$  比が 0.1 以上、1.0 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の真空断熱材。

4. 前記芯材の密度が、 $150\text{ kg/m}^3$  以上、 $300\text{ kg/m}^3$  以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の真空断熱材。

15

5. 前記芯材の曲げ強度が、 $0.03\text{ MPa}$  以上、 $0.10\text{ MPa}$  以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の真空断熱材。

20 6. 前記繊維表面への  $\text{Si}-\text{OH}$  基の導入が、前記繊維表面と水分子との接触によりなされることを特徴とする請求項 3 に記載の真空断熱材。

7. 冷凍機器であって、すくなくとも真空断熱材を備える冷凍用箱体を有し、

前記真空断熱材が、無機繊維からなる芯材と、ガスバリア性を有する外被

25 材とを有し、前記外被材の内部が減圧された真空断熱材であって、

前記無機繊維が酸化珪素を主成分とする繊維であり、

かつ前記繊維同士が、分子間相互作用により接合した交点を有する

ことを特徴とする冷凍機器。

8. 前記冷凍装置が冷凍冷蔵庫であり、前記真空断熱材を少なくとも冷凍庫の断熱に用いることを特徴とする請求項7記載の冷凍機器。

5

9. 前記分子間相互作用が、前記繊維表面に存在するS i -OH基による水素結合であることを特徴とする請求項7記載の冷凍機器。

10. 前記繊維表面のS i -OH/S i -O比が0.1以上、1.0以下である

10 ことを特徴とする請求項9記載の冷凍機器。

1/4  
FIG. 1

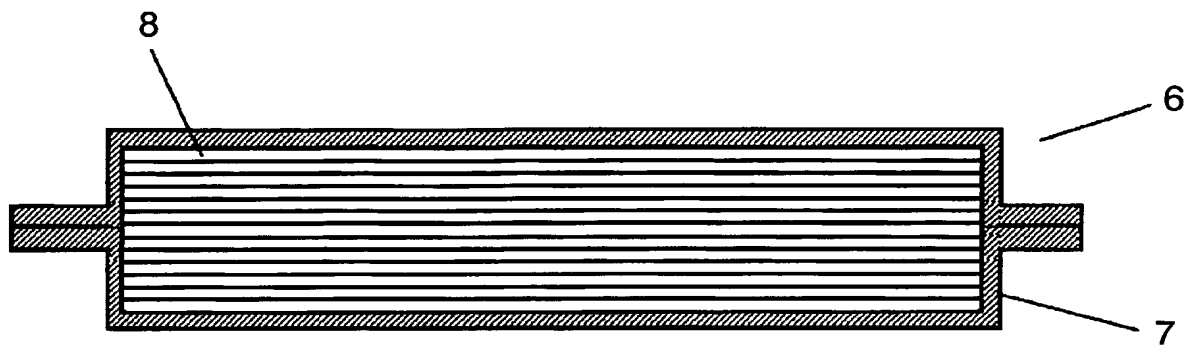
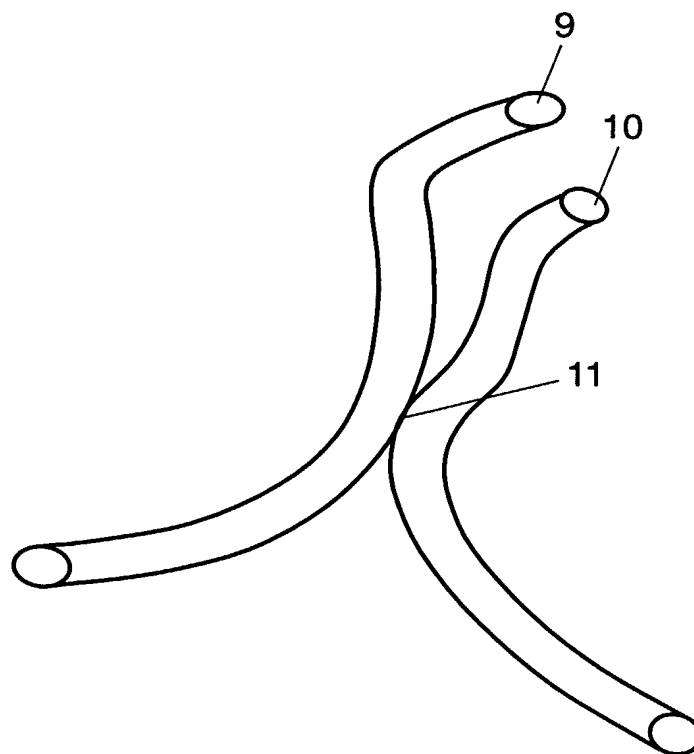
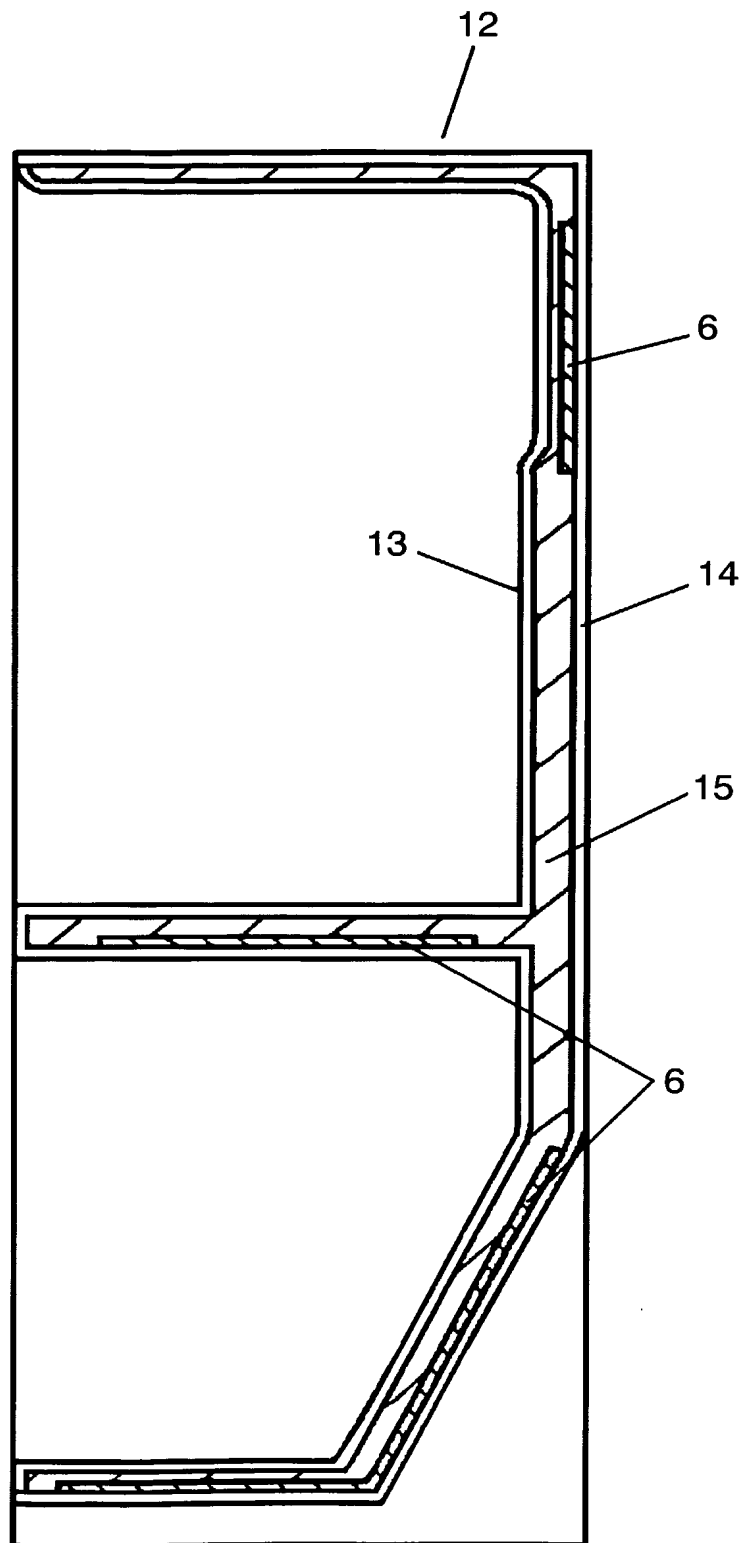


FIG. 2



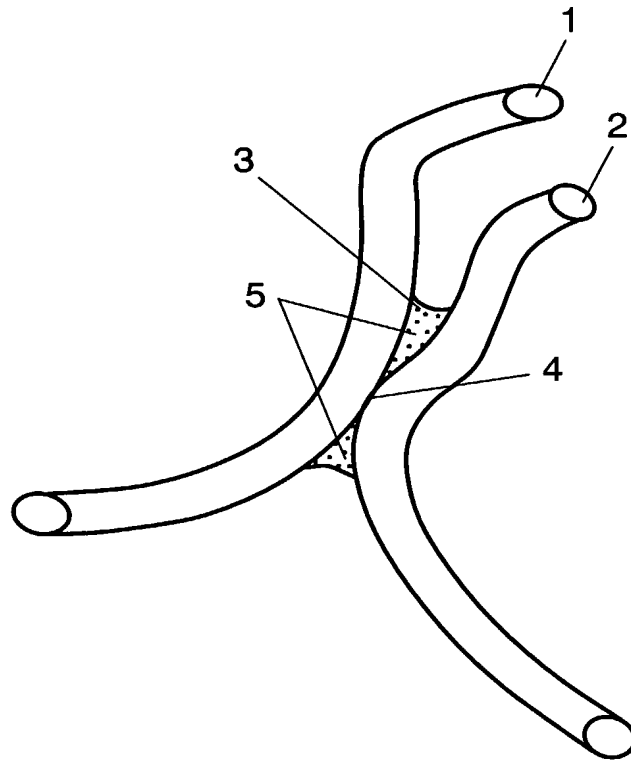
2/4

FIG. 3



3/4

FIG. 4



## 図面の参照符号の一覧表

- 1、2 ガラス繊維
- 3 無機バインダー材料
- 4 交点
- 5 結合材
- 6 真空断熱材
- 7 外被材内箱
- 8 芯材
- 9 無機繊維
- 10 無機繊維
- 11 交点
- 12 冷凍冷蔵庫
- 13 内箱
- 14 外箱
- 15 硬質ウレタンフォーム

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012320

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> F16L59/06, F25D23/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> F16L59/06, F25D23/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-081596 A (Matsushita Refrigeration Co.), 22 March, 2002 (22.03.02), Claim 1; Par. No. [0076]; Fig. 3 & US 2003/0157284 A1 Claims 1, 15; Fig. 10 & WO 2001/081817 A1 & EP 1275893 A1	1-5, 7-10 6
A	JP 2002-310383 A (Matsushita Refrigeration Co.), 23 October, 2002 (23.10.02), Par. No. [0021]	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 September, 2004 (10.09.04)

Date of mailing of the international search report  
28 September, 2004 (28.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012320

In claims 1-5 and 7-10, the invention is specified by the language "in the core material the fibers having intersection points resulting from mutual adhesion thereof through intermolecular interaction". However, only production of a fiber material having Si-OH groups through appropriate supply of moisture onto fiber surface is disclosed in the description within the meaning of PCT Article 5, so that the support within the meaning of PCT Article 6 is lacked.

Therefore, search has been conducted on, concretely described in the description, a vacuum heat insulating material comprised of inorganic fibers having Si-OH groups introduced therein through appropriate supply of moisture onto fiber surface and a relevant refrigerating apparatus.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> F16L59/06, F25D23/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> F16L59/06, F25D23/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2002-081596 A (松下冷機株式会社) 200 2. 03. 22, 請求項1, 段落【0076】, 図3 & US 2003/0157284 A1, 請求項1, 請求項15, 図10 & WO 2001/081817 A1 & EP 1275 893 A1	1-5, 7-10 6
A	J P 2002-310383 A (松下冷機株式会社) 200 2. 10. 23, 段落【0021】	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10. 09. 2004	国際調査報告の発送日 28. 9. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 信平	3M 9136 電話番号 03-3581-1101 内線 3377

請求の範囲 1-5、7-10 では、芯材が、分子間相互作用を介して繊維同士が密着した交点を有するということにより、発明を特定しているが、PCT 第 5 条の意味において明細書に開示されているのは、繊維表面に適当な水分を供給して Si-OH 基を有する繊維体を製作しているもののみであり、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に具体的に記載されている繊維表面に適当な水分を供給することにより Si-OH 基が導入された無機繊維からなる真空断熱材及び冷凍機器について行った。